


COLOR PHOTOGRAPHIC RECORDING MATERIAL

Patent number: JP63223645
Publication date: 1988-09-19
Inventor: EERITSUHI BORUFU
Applicant: AGFA GEVAERT AG
Classification:
- **international:** G03C1/06; G03C7/38
- **european:** G03C7/388S
Application number: JP19880037675 19880222
Priority number(s): DE19873706202 19870226

Also published as:

 DE 3706202 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP63223645

Abstract of corresponding document: **DE3706202**

Pyrazolotriazole couplers are significantly increased in coupling activity if they are emulsified in an oil-former of the formula in which m is 0 or 1, n is 1 or 2, R1 and R2 are hydrogen, optionally substituted alkyl, optionally substituted aryl, a heterocyclic radical or optionally substituted amino, R3, R4, R5 and R6, independently of one another, are hydrogen, optionally substituted alkyl, optionally substituted aryl, a heterocyclic radical, aryloxy, alkoxy, alkoxycarbonyl, halogen, acylamino, alkylsulphonyl, arylsulphonyl, alkylsulphinyl, arylsulphinyl, dialkylamino, diarylamino, hydroxyl, alkenyl, carbamoyl, carboxyl, sulphamoyl, sulphonamido, alkylthio or arylthio, where R3, in the case where n = 2, additionally has the meaning alkylene or R3 and R4 are the remaining members of a fused benzene ring, and R7 is hydrogen or alkyl, and used in a colour-photographic silver-halide recording material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭63-223645

⑤ Int. Cl.⁴
G 03 C 7/38
1/06

識別記号 庁内整理番号
7915-2H
B-7915-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 カラー写真記録材料

⑮ 特 願 昭63-37675

⑯ 出 願 昭63(1988)2月22日

優先権主張 ⑰ 1987年2月26日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P3706202.6

⑳ 発 明 者 エーリッヒ・ボルフ ドイツ連邦共和国デー - 5650ゾーリンゲン・バルクハウゼン
ーベーク 6

㉑ 出 願 人 アグファアーゲヴェルト・アクチエンゲゼル
シャフト ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン (番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

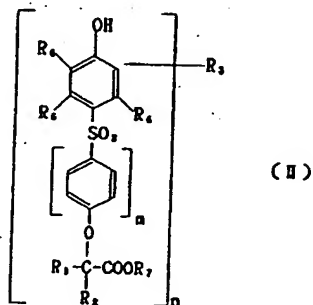
明 細 書

1 〔発明の名称〕

カラー写真記録材料

2 〔特許請求の範囲〕

1. 次式



(式中、 $m = 0$ または 1 、

$n = 1$ または 2 、

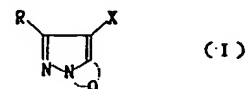
R_1 及び R_2 は水素、随時置換されていてもよいアルキル、随時置換されていてもよいアリール、複素環基または随時置換されていてもよいアミノをあらわし、

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、互いに独立的に、

水素、随時置換されていてもよいアルキル、随時置換されていてもよいアリール、複素環基、アリールオキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、ハロゲン、アシルアミノ、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、ジアルキルアミノ、ジアリールアミノ、ヒドロキシ、アルケニル、カルバモイル、カルボキシル、スルファモイル、スルホンアミド、アルキルチオまたはアリールチオをあらわし； $n = 2$ であるとき R_3 はさらにアルキレンであるかまたは R_3 と R_4 は融合ベンゼン環の残基をあらわし、そして

R_7 は水素またはアルキルである)

に相当するオイル形成剤中に乳化された次式



(式中、 R は水素または置換基であり、

X は水素または現像剤酸化生成物により放出

されうる基であり、そして

Qは随時置換されていてもよい窒素-含有複素環の残基である)

に相当するカラーカプラーを含む少くとも一つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を有することを特徴とするカラー写真記録材料。

2. 四つの基 $R_1 \sim R_4$ のうち二つは水素であり、他の二つは、互いに独立的に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルカルボニルアミノである特許請求の範囲第1項記載の記載材料。

3 【発明の詳細な説明】

本発明は或る種のマゼンタカプラー及び或る種のオイル形成剤が連合されている少くとも一つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するカラー写真記録材料に関する。

カラー写真画像は、色原体现像により、即ち画像的に露光された少くとも一つのハロゲン化銀乳剤層を有する記録材料を適当なカラーカプラーの存在下に適当な染料生成現像剤化合物を用いて現

04号)またはアリールオキシ離脱基の導入(欧州特許第173256号)によつてピラゾロトリアゾールカプラーのカブリング活性を増大せしめる試みが既に多くなされた。これは一般に基礎のピラゾロアゾールカプラーにカブリング活性を増大する特別の基を結合させるための多くの調製努力を含んでいる。

今や、ピラゾロトリアゾールカプラーのカブリング活性は特別のオイル形成剤と混合することにより著しく増大しうることが見出された。

これは、(2~100重量%)の量を超えて、他のオイル形成剤の混合により所望の階調が要求に応じて調整されうるという利点を有する。従つてそれと同時に、消費されたまたは間違つて処方された現像剤におけるpHの変動に対する低い感受性及びCRR値における明らかな低下がある(CRR値の定義についてはドイツ特許出願公開第2456076号参照)。カブリング活性における明白な増加にも拘らず、粒度は驚くべきことには影響を受けずにとどまる。

像し、銀画像に相応して生成された現像剤化合物の酸化生成物をカラーカプラーと反応させて、染料画像を生成させることより、製造しうることが知られている。

用いられるマゼンタカプラー(mgカプラー)は好ましくはアシルアミノピラゾロン、アニリノピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール及びシアノアセトフェノン型の化合物である。これら種々の型の化合物は容易に入手しうるけれども、それらは430~450nmに望ましくない副吸収を示しそして空気中に存在する有害なガス、特にホルムアルデヒドに対して高度に感じ易い。

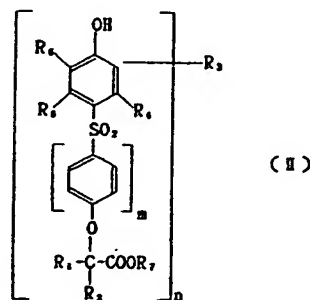
一方、米国特許第3725067号、英国特許第1252418号及び同第1334515号によるピラゾロトリアゾールmgカプラーは、特にカブリング位置に放出しうる基があるときは、すぐれたカラー再生及びホルムアルデヒドに対する抵抗性を有する。しかしながら、それらのカブリング活性は貧弱である。

スルホンアミド基の導入(欧州特許第1768

これに加えて、本発明により用いられるオイル形成剤は、すぐれた安定性を有しそして結晶化傾向の極めて小さいカプラー乳剤を与える。現像剤酸化生成物とのカブリング後に生成されるアゾメチン染料の最大吸収は本発明によるオイル形成剤によつて殆ど影響を受けない。その上、ピラゾロアゾールカプラーを式Ⅱのオイル形成剤と共に用いるとき、或る場合には熱帯性条件に対する抵抗性において明らかな改善が得られる。

従つて本発明は、次式

1. 次式



(式中、mは0または1であり、

n は 1 または 2 であり、

R_1 及び R_2 は水素、随時置換されていてもよいアルキル、随時置換されていてもよいアリール、複素環基または随時置換されていてもよいアミノをあらわし、

R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、互いに独立的に水素、随時置換されていてもよいアルキル、随時置換されていてもよいアリール、複素環基、アリールオキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、ハロゲン、アシルアミノ、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、ジアルキルアミノ、ジアリールアミノ、ヒドロキシ、アルケニル、カルバモイル、カルボキシル、スルファモイル、スルホンアミド、アルキルチオまたはアリールチオをあらわし；
 $n = 2$ であるとき R_3 はさらにアルキレンであるかまたは R_3 と R_4 は融合ベンゼン環の残基をあらわし、そして

R_7 は水素またはアルキルである)

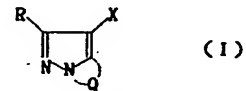
る内容は本発明の主題とされる。

カラー及び／またはオイル形成剤は感光性ハロゲン化銀乳剤層に隣接する層中に存在することもできるが、それらは好ましくは感光性ハロゲン化銀乳剤中に合体される。カラー及びオイル形成剤のハロゲン化銀乳剤中への合体のための公知方法は、例えば米国特許第 2322027 号に記載されている。

本発明によるカラー写真記録材料は少くとも一つの感光性ハロゲン化銀乳剤層、好ましくはいくつかの一連のそのような感光性ハロゲン化銀乳剤層、及び随時それらの間に配置された非感光性バインダー層より成り、本発明によるオイル形成剤が本発明に従い存在する少くとも一つの感光性ハロゲン化銀乳剤と連合されている。

感光性層中に用いられる感光性ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物として塩化物、臭化物及び硫化物またはその混合物を含有することができる。例えば少くとも一つの層のハロゲン化物は、0～12 モル%の硫化物、0～50 モル%の塩化物及

に相当するオイル形成剤中に乳化された次式



(式中、 R は水素または置換基をあらわし、

X は水素または現像剤酸化生成物により放出されうる基をあらわし、そして

Q は随時置換されていてもよい窒素-含有複素環の残基をあらわす)

に相当するカラーカプラーを含む少くとも一つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するカラー写真記録材料に関する。

好ましくは、四つの置換基 $R_1 \sim R_4$ のうち二つは水素であり、他の二つは互いに独立的に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルカルボニルアミノである。

適当な置換基 R 及び X 及び Q によつて形成される適当な環は欧州特許公開公報第 204416 中に見出すことができ、その第 19～32 欄におけ

び 50～100 モル%の臭化物から成ることができる。或る態様において、その結晶は主として緊密な結晶であり、それは例えば立方体または八面体でありまたは遷移形態を有する。それらは大部分 0.2 μm より大きい厚さを有するという事実によつて特徴づけることができる。直径対厚さの平均比は好ましくは 8:1 より小さく、ここで結晶の直径は結晶の投影面積に相当する面積を有する円の直径と定義される。しかし他の態様において、すべての乳剤または個々の乳剤は直径対厚さの比が 8:1 よりも大きい実質的に板状のハロゲン化銀結晶を含むこともできる。乳剤はヘテロ分散または単一分散乳剤であることができ、それは好ましくは 0.3 $\mu m \sim 1.2 \mu m$ の平均粒径を有する。ハロゲン化銀粒子は層状化した粒構造を有することもできる。

乳剤は常法により化学的及び／またはスペクトル的に増感されうる。それらはまた適当な添加物によつて安定化されうる。適当な化学的増感剤、スペクトル的増感染料及び安定剤は、例えばリサ

ーチ・ディスクロージャ(Research Disclosure) 17643(1978年12月)に記載されており、特にその第Ⅲ、Ⅳ及びⅥ章を参照されたい。

本発明によるカラー写真記録材料は赤、緑及び青の三つのスペクトル領域の光のそれぞれを記録するための少くとも一つのハロゲン化銀乳剤層を含有する。この目的のため、感光性層は適当な増感染料により公知法でスペクトル的に増感される。青感光性ハロゲン化銀乳剤層は必ずしもスペクトル増感剤を含むことを要せず、それはハロゲン化銀の固有の感光性が多くの場合青の光を記録するのに十分であるからである。

上述の感光性層の各々は単一層から成ることができ、または例えばいわゆる重複層配列における如く、ハロゲン化銀の二もしくはそれ以上の部分層から成ることもできる(ドイツ特許第1121470号)。通常、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層は層支持体に対し緑感光性ハロゲン化銀乳剤層よりも近くに配置され、後者に青感光性層よりも近くに配置され、非感光性黄フィルター層は一般に

本発明において、空間的適合とは、カラーカプラーがハロゲン化銀乳剤層に対して次のような空間的關係にあること、即ち両者が相互作用して現像により生成される銀画像とカラーカプラーから生成されるカラー画像との間に画像的合致が得られる如き空間的關係にあることを意味する。これは一般にカラーカプラーをハロゲン化銀乳剤層それ自体またはそれに隣接する随時非感光性バインダー層の中に配置することによつて達成される。

スペクトル的適合とは、感光性ハロゲン化銀乳剤の各々のスペクトル感光性とそれに空間的に適合されたカラーカプラーから生成される成分染料画像のカラーとが互いに成る一定の關係にあること、即ち異なる成分染料画像のカラー(一般に例えばシアン、マゼンタまたは黄のカラーの順)が該スペクトル感光性のそれぞれ(赤、緑、青)と適合されていることを意味する。

一またはそれ以上のカラーカプラーをそれぞれ異なってスペクトル的に増感されたハロゲン化銀乳剤層と適合させることができる。同じスペクトル

緑感光性層と青感光性層との間に配置される。しかしその他の配置もまた可能である。現像剤酸化生成物の望ましくはない拡散を防ぐための剤を含有することができる非感光性の中間層は一般にスペクトル感光性を異にする層の間に配置される。同じスペクトル感光性を有するハロゲン化銀乳剤層がいくつも存在する場合、それらは直接隣接して配置されるかまたはそれらの間にスペクトル感光性の異なる感光性層が存在するように配置されることがでる(ドイツ特許出願公開第1958709号、同第2530645号、同第2622922号)。

本発明によるカラー写真記録材料は通常異なる成分染料画像、シアン、マゼンタ及び黄、を生成するためのカラーカプラーを、異なるスペクトル感光性のハロゲン化銀乳剤層と空間的及びスペクトル的に適合して含有し、マゼンタ成分染料画像を生成するためのカラーカプラーの少くとも一部即ち少くとも10モル%は式(1)に相当するカプラーである。

ル感光性を有するいくつかのハロゲン化銀乳剤層が存在する場合、それらの各々はカラーカプラーを含むことができ、そのカラーカプラーは必ずしも同じであることを要しない。それらは単にカラー現像の間に少くとも実質的に同じカラー、通常当該ハロゲン化銀乳剤層が主として感光性である光のカラーに対し補色であるカラー、を生成するものであることを必要とするだけである。

それ故好ましい態様において、シアン成分染料画像を生成するための少くとも一つの非拡散性カラーカプラー、一般にフェノールまたは α -ナフトール型のカプラー、が赤感光性ハロゲン化銀乳剤層と適合される。マゼンタ成分染料画像を生成するための少くとも一つの非拡散性カラーカプラー、通常ピラゾロン、インダゾロンまたはピラゾロアゾールマゼンタカプラー、但しマゼンタカプラー全量の少くとも10モル%が式(1)に相当するカプラー、が緑感光性ハロゲン化銀乳剤層と適合される。最後に、黄成分染料画像を生成するための少くとも一つの非拡散性カラーカプラー、

一般に開鎖ケトメチレン基を含むカラーカプラー、が青感光性ハロゲン化銀乳剤層と連合される。この種のカラーカプラーは多数知られており、多くの特許明細書中に記載されている。ここで例えば“ミットタイルンゲン・アウス・デン・フオルシユングスラボラトリーエン・デル・アグファ、レーフェルクーゼン／ミュンヘン” (“Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München”)、Ⅲ巻、111頁(1961)におけるW. ペルツ(W. PELZ)による“ファブルクプラー” (“Farbkuppler”)と題する刊行物、及び“ザ・ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ” (“The Chemistry of Synthetic Dyes”)、4巻、341～387、アカデミック・プレス(1971)におけるK. ベンカタラマン(K. VENKATARAMAN)による刊行物が参照される。

カラーカプラーは典型的な4-当量カプラー及び染料生成のためより少量のハロゲン化銀を要する2-当量カプラーのいずれであることもできる。

である。放出されうる基はまたはバラスト基であることができ、それにより拡散性であるかまたは少くとも僅かなもしくは制限された移動性を示すカプリング生成物例えば染料がカラー現像剤酸化生成物との反応過程で得られる。

僅かなもしくは制限された移動性とは、色原体現像の過程で生成された個々の染料斑点の周辺部が互いにまざり合うかまたは投入するという水準で規定される移動性を意味する。この移動性の程度は、一方では、常用の写真記録材料において最大の解像力を得るためにカラーカプラーに対しまたはむしろそれから生成される染料に対して普通の場合要求される写真層中における完全な非移動性は区別されるべきものであり、そして他方では、例えば染料拡散法において要求される染料の完全移動性の場合とも区別されるべきものである。本発明により要求される僅かな移動性の程度は、例えばオイル形成剤の有機媒体中への溶解度またはバインダーマトリックスへの親和性に特定の影響を与えるために置換基を変えることによつて調

2-当量カプラーはカプリング位置にカプリング過程で離脱される置換基を含むので4-当量カプラーから誘導されることが知られている。2-当量カプラーは実質的に無職のもの及びそれ自身強いカラーを有するがそれはカラーカプリング反応中に消失するかまたは生成された画像染料により置きかえられるものの両者を包含する。後者の型のカプラーは感光性ハロゲン化銀乳剤層中に追加的に存在することもでき、それらは染料画像の望ましくない副密度を相殺するためのマスキングカプラーとして役立つ。しかし、2-当量カプラーはまた公知のホワイトカプラーをも包含し、このようなカプラーはカラー現像剤酸化生成物と反応して染料を生成しない。2-当量カプラーはまた、カプリング位置に放出されうる基を含有しそれがカラー現像剤酸化生成物と反応しそして工程中に成る望ましい写真的活性、例えば現像抑制剤または促進剤として作用をあらわすものも包含する。このような2-当量カプラーの例は公知のDIRカプラーであり、またDAR及びFARカプラー

節することができる。

本発明による記録材料のための適当な層支持体は普通の種類のもの、例えばセルロースエステル例えば酢酸セルロース、及びポリエステル支持体である。他の適当な層支持体は紙の支持体であり、それは随時ポリオレフィン、特にポリエチレンまたはポリプロピレンで被覆されていることができる。これに関してはリサーチ・ディスクロージュア17643のⅩⅦ章が参照される。

記録材料の層のための適当な保護コロイドまたはバインダーは通常の親水性フィルム形成剤、例えばプロテイン、特にゼラチンである。注型補助剤及び柔軟化剤を用いることができる；リサーチ・ディスクロージュア17643、第Ⅱ、Ⅱ及びⅢ章参照。

写真材料の層は常法により、例えば少くとも二つの反応性オキシラン、アジリジンまたはアクリロイル基を含む硬化剤を用いて硬化することができる。層はまたドイン特許出願公開第2218009号記載の方法によつて硬化することもできる。

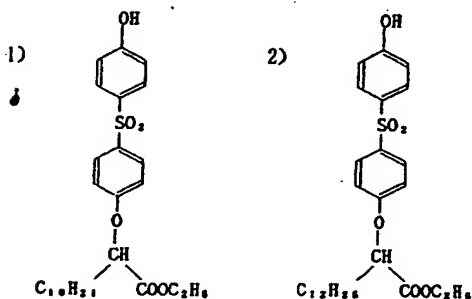
写真層またはむしろカラー写真多層材料はまたジアジン、トリアジンまたは1,2-ジヒドロキノリン系の硬化剤またはビニルスルホン型の硬化剤で硬化することもできる。その他の適当な硬化剤はドイツ特許出願公開第2439551号、同2225230号、同第2439551号及びリサーチ・ディスクロージャ17643、第Ⅹ章から知られている。本発明によるオイル形成剤の安定化効果は、カルボキシル基を活性化する硬化剤、例えばカルバモイルビリジニウムまたはカルバモイルオキシビリジニウム塩を用いるとき特に著しい。

その他の適当な添加剤はリサーチ・ディスクロージャ17643及び“プロダクト・ライセンシング・インデックス” (“Product Licensing Index”)、1971年12月、107～110頁に記載されている。

本発明による材料のための適当なカラー現像剤は、特にp-フェニレンジアミン型のもの、例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン塩酸塩、

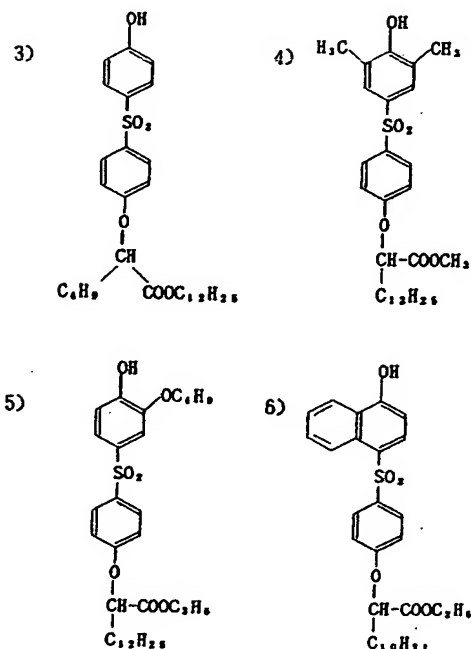
例えばフェリシアナイド、重クロム酸塩、水溶性コバルト錯塩その他である。特に好ましいものはアミノポリカルボン酸、殊に例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、アルキルイミノジカルボン酸、及び対応するホスホン酸の鉄(Ⅲ)錯塩である。過硫酸塩もまた適当な漂白剤である。

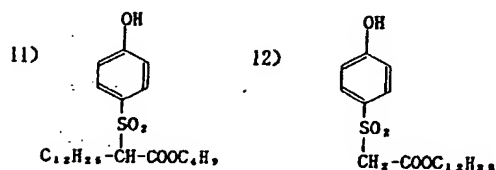
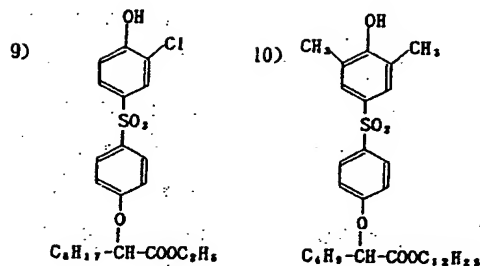
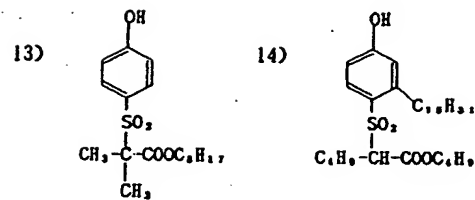
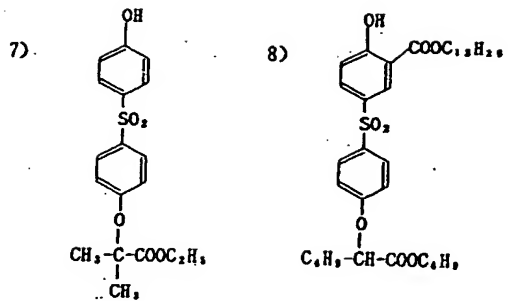
本発明による式(Ⅱ)に相当するオイル形成剤(OF)を次に掲げる：



4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-(メタンスルホンアミド)-エチルアニリン硫酸塩水和物、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩、4-アミノ-N-エチル-N-(2-メトキシエチル)-m-トルイジンジ-p-トルエンスルホン酸及びN-エチル-N-β-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミンである。その他の適当なカラー現像剤は、例えばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (J. Amer. Chem. Soc.) 73、3100 (1951) 及び G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979、ジョン・ウイレイ・アンド・サンズ、ニューヨーク、545頁以降に記載されている。

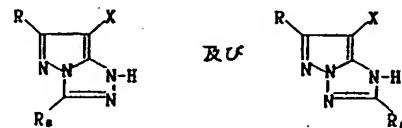
カラー現像後、材料は常法により漂白されそして定着される。漂白と定着は互いに別々にまたは互いに合せて行なうことができる。適当な漂白剤は常用化合物、例えば Fe³⁺塩及び Fe³⁺錯塩、





適当なカブラーは、例えば欧州特許出願公開第178789号、第9～20頁から知られている化合物(1)～(50)、同第178788号、第6～12頁から知られている化合物(1)～(25)、及び同第166765号、第25～37頁から知られている化合物(M-1)～(M-36)である。

特に好ましいカブラーは次式に相当するものである：



(式中、R及びXは上記した通りであり、そし

て

R₁は随時置換されたアルキルまたはアリールであり、

Rは好ましくは随時置換されたアルキルであり、

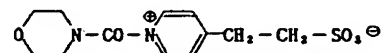
Xは好ましくはハロゲン、随時置換されたアリールオキシ、アルキルメルカプト、アリールメルカプトまたは複素環の残基である)。

実施例 1

8 mmolの量のmgカブラーを約50℃に加熱した酢酸エチル(EA)中に重量比1:3で溶解し、得られた溶液に表1に示すオイル形成剤をスルホ酢酸ジ-n-オクチルエステル(表面活性剤)と共に添加し、それによりカブラー対オイル形成剤対EA表面活性剤の比は1:1:3:0.1であった。次に混合物を7.5重量%のゼラチン水溶液中に乳化した。乳剤を6分間1000 r.p.m.で攪拌し、温度は約50℃上昇した；EAを水ジェット減圧下(200～300 mbar)に除去した。

こうして調製した乳剤を臭化沃化銀乳剤(0.

7モル%沃化物)と1モルカブラー対5.2モルAgNO₃の比で混合し、酢酸セルロースの層支持体に施し、そして次式に相当するカルバモイルビリジニウムベタインを硬化剤として含む3%ゼラチン溶液の保護層で被覆した：



乾燥し、切断した後、かくして調製された試料を段階ウェッジのうしろで露光しそしてネガAP70方法(38℃)で処理した。

溶	分
カラー現像溶	3.25
漂白溶	6.5
洗浄溶	3.0
定着溶	6.5
洗浄溶	6.0

次の溶を使用した：

カラー現像溶

8000 ml水

17g ヒドロキシエタンジホスホン酸Na塩

12g エチレンジアミンテトラ酢酸
(EDTA酸)
47g 1-(N-エチル-N-ヒドロキシエ
チル)-3-メチル-p-フェニレンジ
アミン
25g ヒドロキシルアンモニウム硫酸塩
39g 亜硫酸ナトリウム
15.5g 重炭酸ナトリウム
355g 炭酸カリウム
水で10ℓとする；pH10.0

原 白 浴

8000ml 水
1390g 臭化アンモニウム
865g EDTA NH₄-Fe
163g EDTA酸
100g アンモニア
水で10ℓとし、水酢酸約15mlでpH6.0±
0.1に調節する。

定 着 浴

8000ml 水

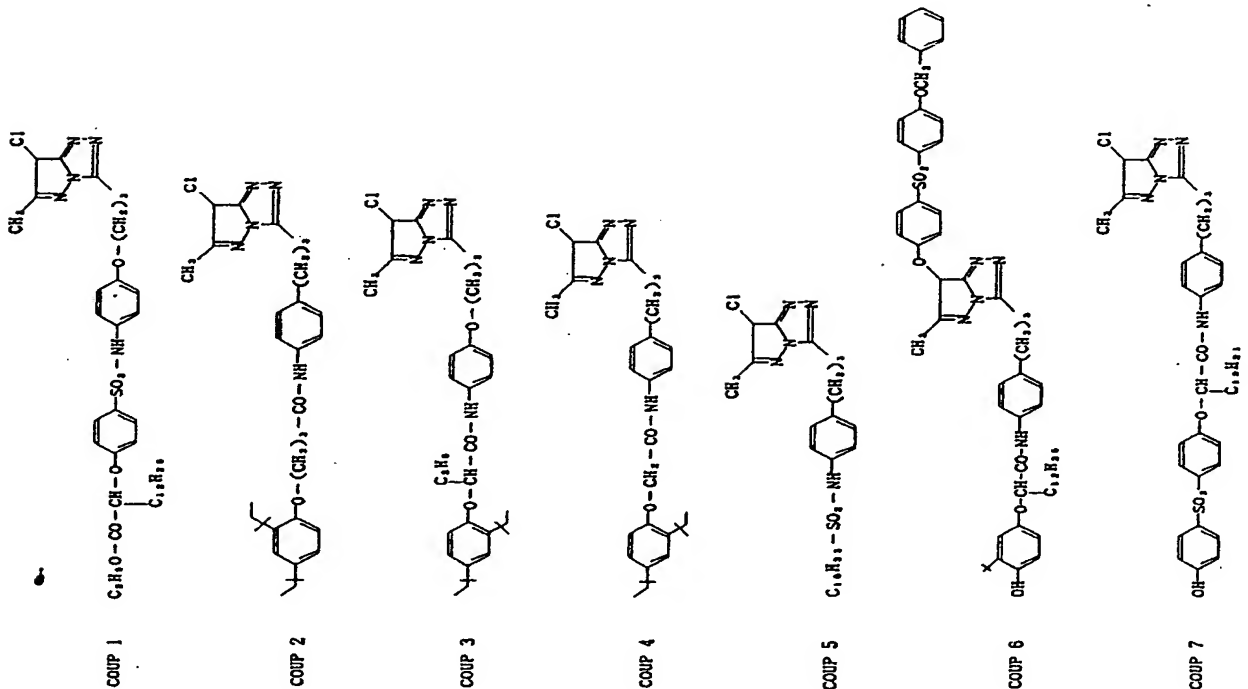
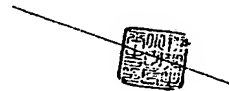
1500g チオ硫酸アンモニウム
100g 亜硫酸ナトリウム
20g ヘキサメタ燐酸ナトリウム
水で10ℓとする；pH7.5

用いたカプラー及び比較カプラーを下に示す。

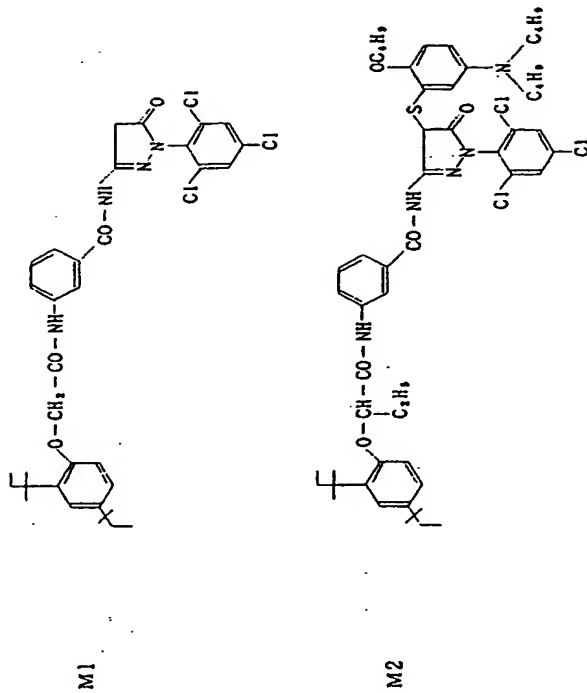
TCPはトリクレシルホスフェートである。

TCP/DF混合物はそれぞれTCP50重量
%を含有した。

結果を表1に示す。CYはカラー生成率、Sは
感度そしてFはかぶりをあらわす。CRR値[競
合反応比(concurrent reaction ratio)]は
ドイツ特許出願公開第2456076号に定義さ
れている；値が低い程カプラーは早く反応し、こ
れは望ましいことである。



比較カブラー



実施例 2

実施例 1 に従いそれぞれの層を調製しそして露光の後、実施例 1 に従い 30℃においてネガ A P 70 方法で処理した。

標準方法に加えて、現像浴の pH 値を 9.6 及び 9.8 に下げ、及び 10.2 及び 10.4 に上げた。結果を表 2 に示す。

表 2

カブラー	OF	下記の現像浴 pH における D...				
		9.6	9.8	10.0	10.2	10.4
試料 16	COUP4	0.31	0.5	1.02	1.58	1.64
試料 17	COUP4	0.95	1.96	2.58	2.80	2.82
試料 18	COUP5	0.32	0.71	1.38	1.82	1.80
試料 19	COUP5	0.98	1.05	2.02	2.95	2.99
試料 20	COUP6	0.55	0.78	1.44	1.86	1.82
試料 21	COUP6	1.03	1.78	2.58	2.86	2.84

実施例 1 表 1

カブラー	OF	γ_1	γ_2	D_{max}	CY	S	F	CRR	
試料 1	M 1	TCP	0.83	0.99	2.28	0.89	34.5	0.25	1.45
試料 2	M 1	TCP/OF 2	0.85	0.98	2.30	0.90	34.4	0.25	1.40
試料 3	M 1	OF 2	0.80	0.95	2.25	0.88	34.2	0.23	1.38
試料 4	M 2	TCP	0.67	0.83	1.75	0.68	33.8	0.21	1.51
試料 5	M 2	TCP/OF 2	0.70	0.85	1.80	0.70	33.6	0.20	1.48
試料 6	M 2	OF 2	0.75	0.88	1.83	0.71	33.8	0.22	1.46
試料 7	COUP1	TCP	0.67	0.64	1.91	0.73	34.6	0.26	1.50
試料 8	COUP1	TCP/OF 2	1.01	1.20	3.01	1.15	36.0	0.25	1.14
試料 9	COUP1	OF 2	1.11	1.56	3.38	1.29	36.8	0.24	1.10
試料 10	COUP2	TCP	0.83	0.95	1.75	0.66	35.2	0.22	1.42
試料 11	COUP2	TCP/OF 2	1.04	1.15	3.20	1.21	35.8	0.23	1.08
試料 12	COUP2	OF 2	1.13	1.51	3.30	1.25	36.0	0.24	1.06
試料 13	COUP3	TCP	0.91	0.84	1.90	0.75	36.5	0.25	1.39
試料 14	COUP3	TCP/OF 2	1.45	1.71	2.95	1.16	36.6	0.24	1.04
試料 15	COUP3	OF 2	1.50	1.62	3.00	1.18	36.8	0.25	1.04

実施例 3

表3記載のカプラー及びオイル形成剤から乳剤を実施例1における如くにして調製した。カプラー乳剤の品質を位相差顕微鏡を用いて次の如く評定した：

- a) 粒径： 1 = 非常に微細 ($< 0.5 \mu m$)
 2 = 微細 ($0.5 \sim 1.0 \mu m$)
 3 = いくらかの比較的粗い粒子を有し、微細
 4 = 中等程度
 5 = 粗大
- b) 均一性： 1 = 認めうる結晶なし
 2 = 時折認めうる結晶
 3 = 多数の認めうる結晶
 4 = 結晶した

同じ評定を3時間後及び6時間後に行ない、その間乳剤は50℃で強く攪拌された。

いたカプラーは、実施例1に従い、トリクレシルホスフェート (TCP) 中に乳化した。

層 1 (ハレーション防止層)

- 0.18g Ag
 0.30g UVに吸収剤 UV1
 0.3g ゼラチン

を含有する黒色コロイド銀ゾル

層 2 (中間層)

- 0.15g 2,5-ジオクチルハイドロキノン
 0.11g カプラーC1
 0.3g ゼラチン

を含有する0.15g AgNO₃の臭化沃化銀乳剤 (0.8モル%沃化物)

層 3 (第一の赤増感された層)

- 0.1g カプラーC2
 0.3g カプラーC3
 0.01g カプラーC4
 1.2g ゼラチン

を含有する赤増感された0.7g AgNO₃の臭化沃化銀乳剤 (5モル%沃化物)

表 3

	O F	新鮮		3h/50℃		6h/50℃	
		a	b	a	b	a	b
COUP1	TCP	1	1	2	2	2	2
COUP2	TCP	1	3	2	3	3	3
COUP3	TCP	1	3	2	3	2	3
COUP7	TCP	1	1	1	2	2	2
M1	TCP	2	2	2	4	3	4
COUP1	OF 2	1	1	1	1	1	1
COUP2	OF 2	1	1	1	2	2	2
COUP3	OF 2	1	1	2	2	2	2
COUP7	OF 2	1	1	1	1	1	1
M1	OF 2	2	2	2	3	3	3

実施例 4

透明なセルローストリアセテート層支持体下記に記の層を記載の順に施してネガのカラー現像用のカラー写真記録材料を調製した。施用量はすべて1平方メートル当りに基づく。適用したハロゲン化銀については相当するAgNO₃の量で示す。ハロゲン化銀乳剤はすべてAgNO₃ 100g当り0.5gの4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラ-アザインデンで安定化した。用

層 4 (第二の赤増感された層)

- 0.1g カプラーC2
 0.05g カプラーC3
 0.05g カプラーC5
 0.9g ゼラチン

を含有する赤増感された1.2g AgNO₃の臭化沃化銀乳剤 (10モル%沃化物)

層 5 (第三の赤増感された層)

- 0.05g カプラーC3
 0.15g カプラーC5
 0.003g カプラーC6
 0.8g ゼラチン

を含有する赤増感された2.0g AgNO₃に臭化沃化銀乳剤 (10モル%沃化物)

層 6 (中間層)

- 0.5g ゼラチン

層 7 (第一の緑増感された層)

- 0.3g カプラーC7
 0.4g カプラーC8
 0.5g カプラーC9

0.5g カブラーC10

1.2g ゼラチン

を含有する緑増感された0.5gAgNO₃の臭化沃
化銀乳剤(5モル%沃化物)

層 8 (第二の緑増感された層)

0.25g カブラーC7

0.01g カブラーC8

0.01g カブラーC9

0.01g カブラーC10

1.7g ゼラチン

を含有する緑増感された1.0gAgNO₃の臭化沃
化銀乳剤(6モル%沃化物)

層 9 (第三の緑増感された層)

0.015g カブラーC8

0.07g カブラーC11

0.002g カブラーC12

1.0g ゼラチン

を含有する緑増感された1.5gAgNO₃の臭化沃
化銀乳剤(10モル%沃化物)

層 14 (第三の青感光性層)

0.2g カブラーC13

0.5g ゼラチン

を含有する0.8gAgNO₃の臭化沃化銀乳剤(1
0モル%沃化物)

層 15 (第一の保護層)

0.14g UV吸収剤 UV1

0.20g UV吸収剤 UV2

0.4g ゼラチン

層 16 (第二の保護層)

0.95g 実施例1による硬化剤

0.23g ゼラチン

かくして調製された記録材料を材料A(比較)
と称する。本発明による材料Bを材料Aと同様に、
但し層7、8及び9におけるカブラーC7及びC
11を、TCP/OF3(1:1)中に乳化した
カブラーCOUP3及びCOUP5で置きかえて、
調製した。

実施例1における如く露光及び処理をした後、
次の感光性データが得られた(表3)。

層 10 (黄フィルター層)

0.03g 3,5-ジ-*t*-オクチルハイドロ
キノン

0.6g ゼラチン

を含有する0.05gの黄コロイド銀ゾル

層 11 (第一の青感光性層)

0.7g カブラーC13

0.03g カブラーC14

1.4g ゼラチン

を含有する0.3gAgNO₃の臭化沃化銀乳剤(5
モル%沃化物)

層 12 (第二の青感光性層)

0.25g カブラーC13

0.6g ゼラチン

を含有する0.3gAgNO₃の臭化沃化銀乳剤(5
モル%沃化物)

層 13 (マイクレート層)

0.1g ゼラチン

を含有する0.4gAgNO₃の臭化沃化銀乳剤(2
モル%沃化物)

表 3

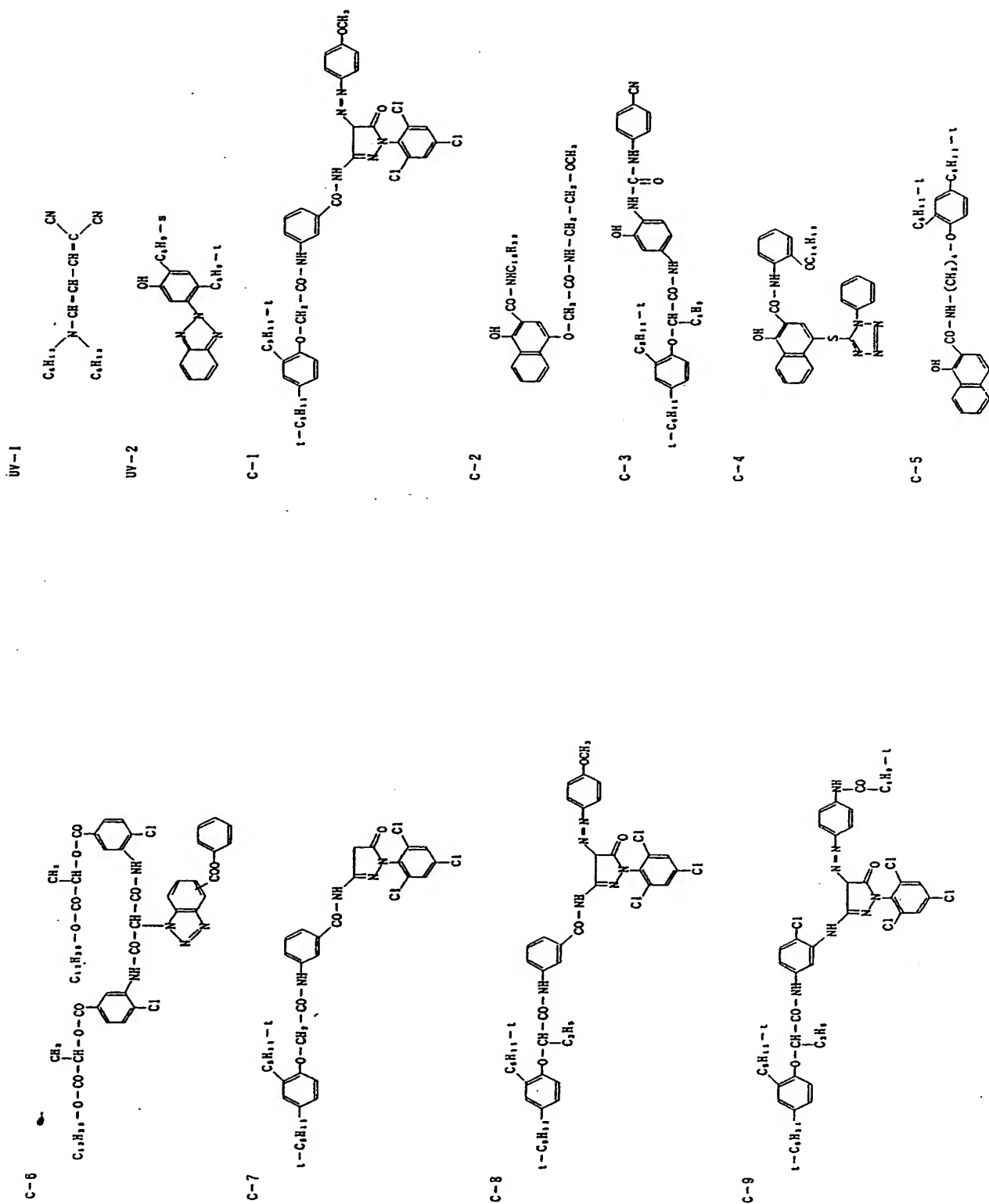
材料	カブラー	S	D _{max}	γ	λ _{max}	F
A	C7-C11	±0	2.2	0.8	555	0.12
B	COUP3/COUP5	+1.8	3.3	1.42	553	0.12

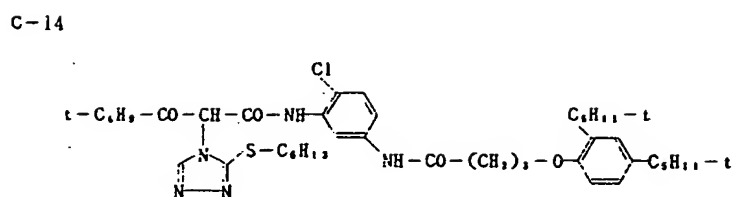
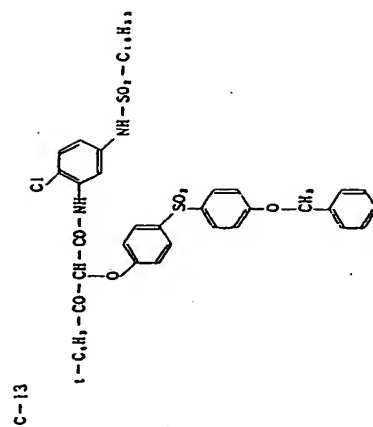
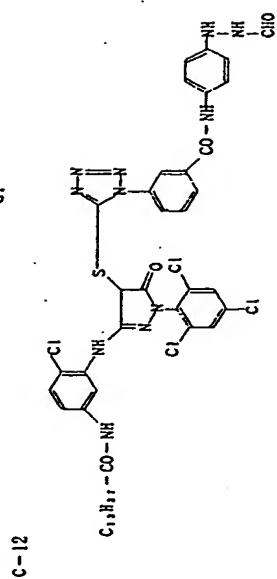
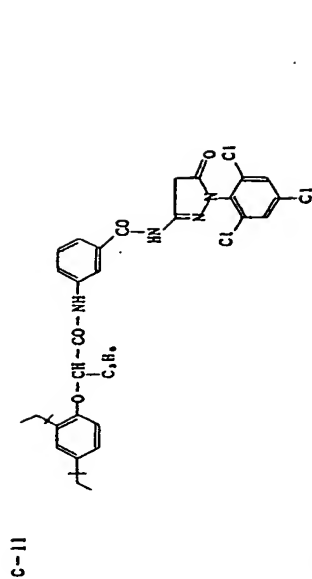
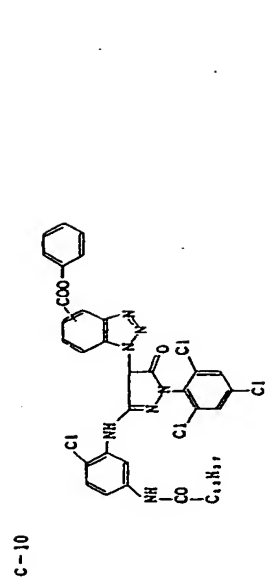
材料A及びBを露光前に相対空気湿度70%に
おいてホルマリン濃度10ppmに0、3、7、
14及び21日間さらしたとき、露光及び処理後
に次のD_{max}値(表4)が得られた。

表 4

材料	カブラー	D _{max}				
		日数: 0	3	7	14	21
A	C7-C11	2.2	2.2	1.9	1.5	1.0
B	COUP3/COUP5	3.3	3.2	3.08	3.08	3.0

次の化合物が用いられた:





THIS PAGE BLANK (USP10)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)